

## Ảnh hưởng của lực ion và một số ion lạ đến động học phản ứng quang oxi hóa khử giữa phức rutheni(II) polypyridin và axit amin tyrosin

Phạm Thị Thủy<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Ánh Hoàng<sup>1</sup>, Phạm Thị Ngọc Mai<sup>1</sup>, Nguyễn Xuân Trường<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày đến Tòa soạn 27-7-2016; Chấp nhận đăng 6-02-2017

### Abstract

Ruthenium(II) polypyridine – [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> complex give a maximum emission at λ<sub>em</sub> = 605 nm and its excited state decays by the first-order equation with k<sub>0</sub> = 1.64 (± 0.01) × 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>. Kinetics of the photoinduced electron transfer reaction between [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> complex and acid amine Tyrosine is investigated by time-resolved molecular emission spectroscopy. The results show that the photoinduced electron transfer rate constants (k<sub>q</sub>) vary small (~ 7 %) in the solutions with ionic strength I = 0-0.05 M. However, k<sub>q</sub>-values decrease more than twice if I ≥ 0.1 M. On the other hand, the presence of the specific ions such as Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> in the solution does not influence the reaction kinetics.

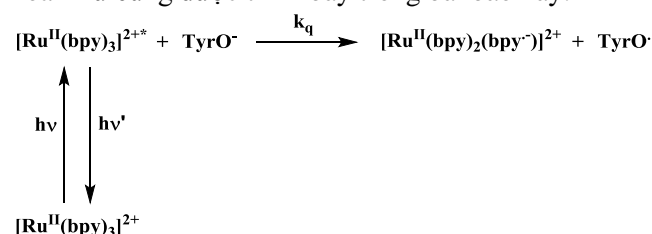
**Keywords.** Ruthenium(II) polypyridine, Tyrosine, ionic strength, photoinduced electron transfer, time-resolved molecular emission spectroscopy.

### 1. MỞ ĐẦU

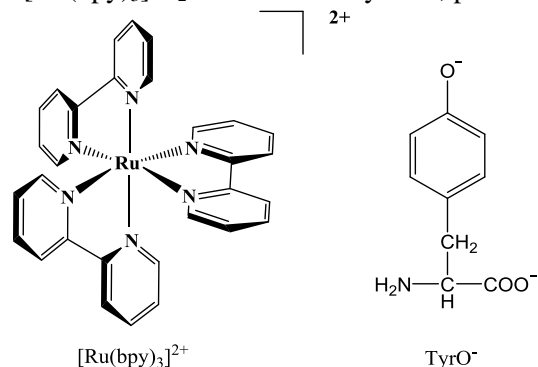
Trong những năm gần đây phức chất Rutheni(II) polypyridin nhận được rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học đặc biệt trong các lĩnh vực quang hóa học [1-3], xúc tác quang hóa [4], pin mặt trời hữu cơ [5], và dùng làm đầu dò huỳnh quang phát hiện một số phân tử sinh học [6-11]. Với mục đích sử dụng phức nhạy sáng rutheni(II) polypyridin làm đầu dò phát hiện amino axit, chúng tôi nghiên cứu động học của phản ứng quang oxi hóa-khử giữa phức [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> và axit amin Tyrosin.

Phản ứng giữa phức [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> ở trạng thái kích thích và axit amin Tyrosin là phản ứng cho-nhận electron (sơ đồ 1). Trong đó, Tyrosin đóng vai trò là chất khử cho electron (donor) và [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> là chất oxi hóa nhận electron (acceptor). Thế oxi hóa của [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> trong nước không phụ thuộc vào pH của môi trường [12]. Tuy nhiên, khả năng khử tốt nhất của Tyrosin trong môi trường kiềm pH > 10 [13]. Do đó trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu động học của phản ứng quang oxi hóa-khử trong dung dịch có pH 12. Trong môi trường kiềm mạnh, phân tử Tyrosin tồn tại ở dạng phân ly hoàn toàn (pK<sub>a3</sub> = 10,1) [14] có điện tích -2 và điện tích của ion phức là +2 (hình 1). Các chất phản ứng mang điện tích nên một trong các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến tương tác giữa chúng là lực ion I của dung dịch [15]. Vì vậy, một phần trong bài báo này

chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của lực ion tới động học giữa phức nhạy sáng [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> và axit amin Tyrosin. Mặt khác, nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của một số ion lạ như NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> và PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> tới phản ứng quang oxi hóa-khử cũng được trình bày trong bài báo này.



Sơ đồ 1: phản ứng quang oxi hóa-khử giữa phức [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> và axit amin Tyrosin; pH 12



Hình 1: Công thức cấu tạo của phức [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> và axit amin Tyrosin, pH 12

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất và thiết bị

**Hóa chất:** Tyrosin (TyrOH) và  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  (Sigma-Aldrich); NaOH, NaCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Merck); nước cất 2 lần.

**Dụng cụ:** Micropipet 10-100  $\mu\text{L}$ ; pipet 1, 2, 5, 10 mL; bình định mức 5, 10, 25, 50 mL.

**Thiết bị:** Máy đo quang Aligent 8453; Máy đo phổ phát xạ phân tử trạng thái dừng Jobin-Yvon Fluomax-2 (PTN Viện Hóa lý – Hóa lý thuyết, TUGraz, Cộng hòa Áo); hệ thiết bị đo phổ phát xạ phân tử phân giải thời gian (PTN Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách học Hà Nội); cân phân tích; bể rung siêu âm; máy đo pH.

### 2.2. Thực nghiệm

Mẫu đo được chuẩn bị từ các dung dịch gốc tương ứng. Dung dịch mẫu sau đó được chuyển sang cuvet huỳnh quang và tiến hành sục khí Argon trong vòng 10 min để đuổi hết  $\text{O}_2$  hòa tan. Tốc độ sục khí 10 ml/min. Dung dịch pH 12 với lực ion khác nhau được pha từ NaOH tinh thể và thêm NaCl.

### 2.3. Xác định hằng số tốc độ phản ứng quang oxi hóa-khử ( $k_q$ ) giữa phức $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ và axit amin Tyrosin

Hằng số tốc độ phản ứng quang oxi hóa-khử ( $k_q$ ) được xác định theo phương trình Stern-Volmer[16]:

$$\tau^0 / \tau - 1 = k_q \tau_0 \text{ TyrOH} \quad (1)$$

Trong đó:  $\tau_0$  và  $\tau$  tương ứng là thời gian tồn tại (lifetime) của phức ở trạng thái kích thích khi không có và khi có Tyrosin;  $\text{TyrOH}$ : nồng độ Tyrosin trong dung dịch.

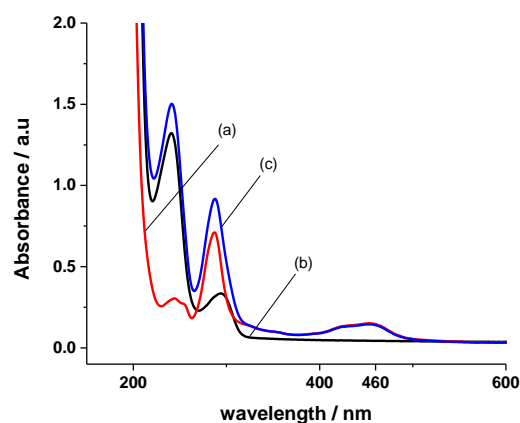
Giá trị  $k_q$  được tính từ hệ số góc của đường thẳng biểu diễn mối quan hệ giữa đại lượng  $\tau^0 / \tau - 1$  và  $[\text{TyrOH}]$ .

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis

Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis của phức chất  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  trong nước được chỉ ra ở hình 2a. Độ hấp thụ cực đại của phức tại bước sóng  $\lambda_{\text{max}} = 454$  nm, được quy kết cho sự chuyển dời điện tử từ ion kim loại trung tâm đến phối tử (MLCT). Hai giá trị  $\lambda_{\text{max}} = 244$  nm và  $\lambda_{\text{max}} = 287$  nm ứng với hai bước chuyển dời điện tử của phối tử bipyridin. Hình 2b&2c biểu diễn phổ hấp thụ phân tử UV-Vis của Tyrosin và hỗn hợp phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ +Tyrosin

tương ứng. Kết quả cho thấy, phổ hấp thụ thu được với hỗn hợp  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ +Tyrosin (hình 2c) thể hiện tính cộng phổ của phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  (hình 2a) và phân tử Tyrosin (hình 2b) riêng biệt. Điều này chứng tỏ không có phản ứng giữa Tyrosin và phức chất  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  ở trạng thái cơ bản (ground-state). Đồng thời nếu kích thích dung dịch chứa hỗn hợp phức và Tyrosin bằng nguồn sáng tia tới 460 nm thì chỉ có phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  hấp thụ ánh sáng.



Hình 2: (a) Phổ hấp thụ của phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  7,5  $\mu\text{M}$ ; (b) axit amin Tyrosin và (c) hỗn hợp phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ +Tyrosin, pH 12

### 3.2. Phổ phát xạ phân tử trạng thái dừng và phân giải thời gian

Hình 3 chỉ ra phổ phát xạ phân tử trạng thái dừng (hình 3a) và phân giải thời gian (hình 3b) của phức chất  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  trong dung dịch pH 12. Kết quả cho thấy, cường độ phát xạ đạt cực đại tại bước sóng  $\lambda_{\text{em}} = 605$  nm. Phức ở trạng thái kích thích phân hủy theo phương trình động học bậc 1:

$$[P^*]_t = [P^*]_0 e^{-t/\tau_0} \quad (2a)$$

$$k_0 = 1 / \tau_0 \quad (2b)$$

Trong đó:  $[P^*]_0$  và  $[P^*]_t$  là nồng độ của phức chất ở trạng thái kích thích thời điểm  $t = 0$  và sau thời gian  $t$ ;  $k_0$ : hằng số tốc độ phân hủy của phức chất ở trạng thái kích thích.

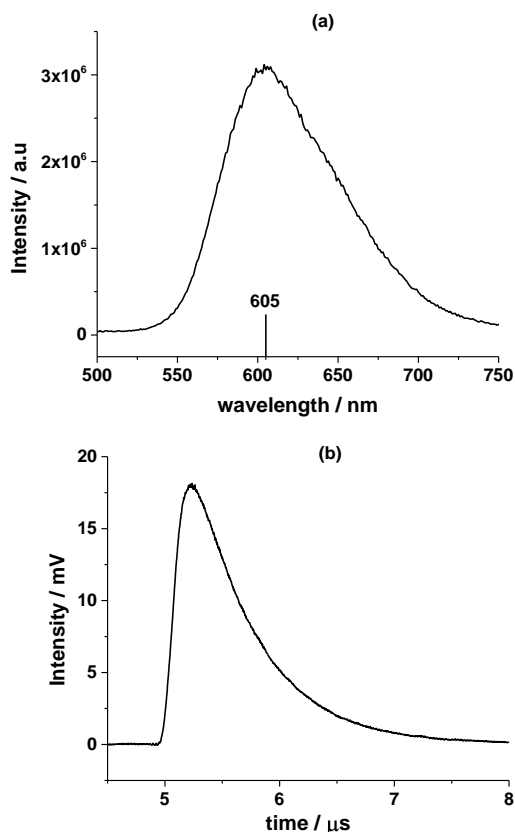
Từ dữ liệu thực nghiệm thu được (hình 3b) và phương trình 2, ta có  $\tau_0 = 610 (\pm 5)$  ns hay  $k_0 = 1,64 (\pm 0,01) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ .

### 3.3. Ảnh hưởng của lực ion tới động học phản ứng quang oxi hóa khử giữa phức $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ và Tyrosin

Khi có mặt Tyrosin trong dung dịch (với  $I = \text{const}$ ), thời gian tồn tại của phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  ở trạng thái kích thích ( $\tau$ ) giảm và sự phân hủy vẫn

tuân theo quy luật động học bậc 1 (hình 4).

Hằng số tốc độ phản ứng quang oxi hóa-khử ( $k_q$ ) giữa phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  và Tyrosin trong dung dịch tại một giá trị I hằng định được xác định theo phương trình 1 (hình 4).



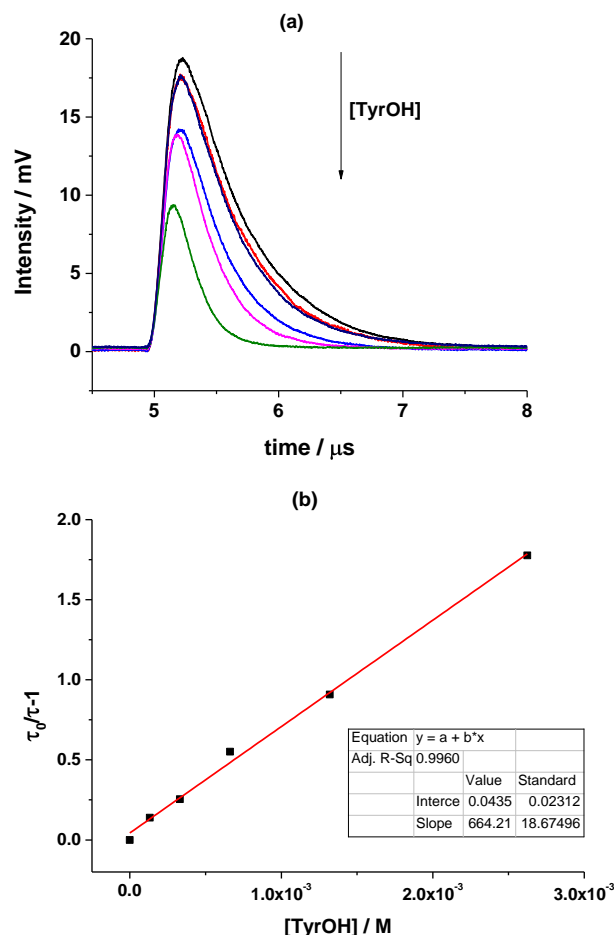
Hình 3: (a) Phổ phát xạ phân tử trạng thái dừng và (b) phân giải thời gian của phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  7,5  $\mu\text{M}$ , pH 12

Bảng 1 tổng hợp kết quả xác định giá trị  $k_q$  trong các dung dịch với I khác nhau. Nhận thấy, sự thay đổi lực ion của dung dịch có ảnh hưởng tới động học phản ứng giữa phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  và axit amin Tyrosin. Dung dịch với I = 0 – 0,05 M, giá trị  $k_q$  thay đổi không đáng kể (~ 7 %). Khi ổn định lực ion của dung dịch I = 0,1 M,  $k_q$  giảm mạnh (~ 50 %) và tiếp tục giảm khi tăng lực ion của dung dịch.

Bảng 1: Hằng số tốc độ phản ứng quang oxi hóa-khử ( $k_q$ ) giữa phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  và Tyrosin khi I thay đổi

Lực ion (I) / M	$k_q / \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0 <sup>a</sup>	1,06
0,01	1,10
0,03	1,02
0,05	1,10
0,1	0,57
0,3	0,41

<sup>a</sup>Không thêm NaCl để ổn định lực ion.



Hình 4: (a) Phổ phát xạ phân tử phân giải thời gian của phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  khi tăng dần nồng độ Tyrosin; (b) Đồ thị biểu diễn  $\tau_0/\tau - 1$  và  $[\text{TyrOH}]$ ; pH 12, I = 0,05M.  $k_q = 1,10 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Dựa vào kết quả bảng 1, lực ion của dung dịch được ổn định I = 0,05 M cho các nghiên cứu tiếp theo.

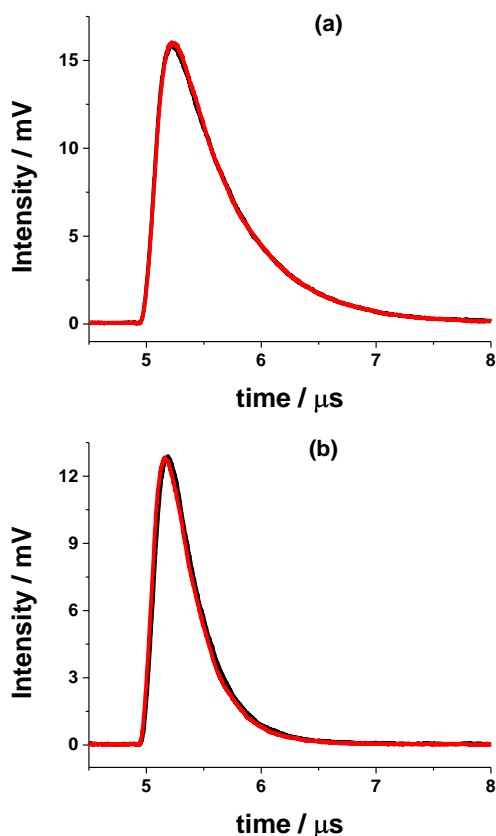
### 3.4. Ảnh hưởng của ion lạ tới động học phản ứng quang oxi hóa khử giữa phức $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ và Tyrosin

Phổ phát xạ phân tử của phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  khi có mặt cation  $\text{Ca}^{2+}$  trong dung dịch được chỉ ra ở hình 5a. Nhận thấy thời gian tồn tại của phức ở trạng thái kích thích ( $\tau_0 = 610 \text{ ns}$ ) không bị thay đổi trong dung dịch có chứa cation  $\text{Ca}^{2+}$ . Hình 5b biểu diễn phổ phát xạ phân tử của dung dịch phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 + \text{TyrOH}$  khi thêm  $\text{Ca}^{2+}$  1,32  $\times 10^{-3} \text{ M}$ . Kết quả cho thấy, thời gian tồn tại của phức ở trạng thái kích thích khi dung dịch chỉ có TyrOH và có hỗn hợp TyrOH+ $\text{Ca}^{2+}$  là như nhau ( $\tau = 320 \text{ ns}$ ).

Thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của cation  $\text{NH}_4^+$  và anion  $\text{PO}_4^{3-}$  tới động học phản ứng quang oxi hóa khử giữa phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  và Tyrosin

cũng thu được các kết quả tương tự.

Như vậy, sự có mặt của một số ion lạ như  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{PO}_4^{3-}$  không gây ảnh hưởng tới phản ứng quang oxi hóa khử giữa phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  và Tyrosin.



Hình 5: (a) Phổ phát xạ phân tử phân giải thời gian của dung dịch phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  7,5  $\mu\text{M}$  và  $\text{Ca}^{2+} 1,32 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; (b)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  7,5  $\mu\text{M}$  + Tyrosin  $1,32 \times 10^{-3} \text{ M}$  và  $\text{Ca}^{2+} 1,32 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; pH 12, I = 0,05 M

#### 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu phổ hấp thụ phân tử UV-Vis cho thấy không có phản ứng giữa Tyrosin và phức chất  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  ở trạng thái cơ bản (ground-state).

Phổ phát xạ phân tử trạng thái dừng và phân giải thời gian chỉ ra cường độ phát xạ của phức đạt cực đại tại bước sóng  $\lambda_{\text{em}} = 605 \text{ nm}$ , phức ở trạng thái kích thích phân hủy theo phương trình động học bậc 1 với  $k_0 = 1,64 (\pm 0,01) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ .

Hằng số tốc độ phản ứng quang oxi hóa-khử ( $k_q$ ) giữa phức  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  và Tyrosin (dạng phân ly hoàn toàn  $\text{TyrO}^\cdot$ ) giảm mạnh khi lực ion của dung dịch  $I \geq 0.1 \text{ M}$ . Một số ion lạ trong dung dịch như  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{PO}_4^{3-}$  không ảnh hưởng tới động học phản ứng quang oxi hóa khử.

Như vậy, khi sử dụng phức nhạy sáng  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  ứng dụng làm đầu dò phát hiện amino axit Tyrosin cần ổn định lực ion của dung dịch nghiên cứu.

**Lời cảm ơn.** Nghiên cứu được hỗ trợ kinh phí bởi đề tài 13/2014/HĐ-NĐT – Bộ Khoa học và Công nghệ.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Zhang MT. and Hammarström L. *Proton-Coupled Electron Transfer from Tryptophan: A Concerted Mechanism with Water as Proton Acceptor*, J. Am. Chem. Soc., **133** (23), 8806-8809 (2011).
- Zhang MT., Irebo T., Johansson O., Hammarström L. *Proton-Coupled Electron Transfer from Tyrosine: A Strong Rate Dependence on Intramolecular Proton Transfer Distance*, J. Am. Chem. Soc., **133**(34), 13224-13227 (2011).
- Olof Johanson. *Ruthenium(II) polypyridyl Complexes, Applications in Artificial Photosynthesis - Thesis*, Stockholm University (2004).
- Lei P., Hedlund M., Lomoth R., Rensmo H., Johansson O., Hammarström L., *The Role of Colloid Formation in the Photoinduced  $\text{H}_2$  Production with a RuII-PdII Supramolecular Complex: A Study by GC, XPS, and TEM*, J. Am. Chem. Soc., **130**(1), 26-27 (2008).
- Freys J.C., Gardner J.M., D'Amario L., Brown A.M., Hammarström L. *Ru-based donor-acceptor photosensitizer that retards charge recombination in a p-type dye-sensitized solar cell*, Dalton Trans., **41** (42), 13105-13111 (2012).
- Lo KKW., Choi AWT., and Law WHT. *Applications of luminescent inorganic and organometallic transition metal complexes as biomolecular and cellular probes*, Dalton Trans., **41**(20), 6021-6047 (2012).
- Ryan E. *Ruthenium Polypyridyl Compounds as Luminescence Probes for Biological Materials- Thesis*, Dublin City University (1991).
- Friedman A.E., Chambron J.C., Sauvage J.P., Turro N.J., Barton J.K. *Molecular "Light Switch" for DNA:  $R(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$* , J. Am. Chem. Soc., **112** (12), 4960-4962 (1990).
- Hartshorn R. M. and Barton J.K. *Novel dipyridophenazine complexes of ruthenium (II): exploring luminescent reporters of DNA*, J. Am. Chem. Soc., **114** (15), 5919-5925 (1992).
- Satish S.B., Avinash S.K., Peter L., Evamarie H.H., *Self-Association of Ruthenium (II) polypyridin Complexes and Their Interactions with Calf Thymus DNA*, Inorganic Chemistry, **49** (11), 4843-4853 (2010).

11. Satish, SB., Avinash SK., Peter L., Evamarie HH. *Ruthenium(II) polypyridin complexes as carriers for DNA delivery*, Chem. Commun., **47(39)**, 11068-11070 (2011).
12. Juris A., Balzani V., Barigelletti F., Campagna S., Belser P., von Zelewsky A. *Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemluminescence*, Coord. Chem. Rev., **84(1)**, 85-277 (1988).
13. Harriman A. *Further Comments on the Redox Potentials of Tryptophan and Tyrosine*, J. Phys. Chem., **91(24)**, 6102-6104 (1987).
14. Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 88th Edition (2007).
15. Peter Atkins and Julio De Paula. *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 8th Edition (2006).
16. Joseph R. Lakowicz. *Principle of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 3rd Edition (2006).

**Liên hệ: Nguyễn Xuân Trường**

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Quận Hai Bà Trưng, Hà Nội

E-mail: [truong.nguyenxuan@hust.edu.vn](mailto:truong.nguyenxuan@hust.edu.vn); Điện thoại: 0904234423.